

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-004561

(43)Date of publication of application : 08.01.2004

(51)Int.Cl.

G03F 7/039  
C08F 32/02  
C08G 61/08  
G03F 7/004  
H01L 21/027

(21)Application number : 2003-039501

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 18.02.2003

(72)Inventor : MIYA YOSHIKO  
TOISHI KOJI  
HASHIMOTO KAZUHIKO

(30)Priority

Priority number : 2002041245  
2002101002

Priority date : 19.02.2002  
03.04.2002

Priority country : JP  
JP

### (54) POSITIVE RESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resist composition which has excellent transmittance to light of a wavelength below 170 nm and is particularly suitable for F2 excimer laser lithography.

SOLUTION: The positive resist composition containing a resin which itself is insoluble or hardly soluble in an aqueous alkaline solution and becomes soluble in the aqueous alkaline solution by the effect of an acid and an acid generating agent is characterized in that the halogen atom content in the resin is  $\geq 40$  wt%, that at least one constitutional unit constituting the resin has an alicyclic hydrocarbon skeleton, and that the constitutional unit having the alicyclic hydrocarbon skeleton has at least one group to make the resin soluble in the aqueous alkaline solution by the effect of the acid and at least one halogen atom therein.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

21.11.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

JP 2004 4561 A 2004. 1. 8

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-4561

(P2004-4561A)

(43) 公開日 平成16年1月8日(2004. 1. 8)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

F I

テーマコード (参考)

G03F 7/039

G03F 7/039 601

2H025

C08F 32/02

C08F 32/02

4J032

C08G 61/08

C08G 61/08

4J100

G03F 7/004

G03F 7/004 503A

H01L 21/027

H01L 21/30 502R

審査請求 未請求 請求項の数 24 O L (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2003-39501 (P2003-39501)  
 (22) 出願日 平成15年2月18日 (2003. 2. 18)  
 (31) 優先権主張番号 特願2002-41245 (P2002-41245)  
 (32) 優先日 平成14年2月19日 (2002. 2. 19)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)  
 (31) 優先権主張番号 特願2002-101002 (P2002-101002)  
 (32) 優先日 平成14年4月3日 (2002. 4. 3)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000002093  
 住友化学工業株式会社  
 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号  
 (74) 代理人 100093285  
 弁理士 久保山 隆  
 (74) 代理人 100113000  
 弁理士 中山 亨  
 (74) 代理人 100119471  
 弁理士 榎本 雅之  
 (72) 発明者 宮 芳子  
 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号  
 住友化学工業株式会社内  
 (72) 発明者 戸石 好治  
 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号  
 住友化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

## (57) 【要約】

【課題】 170nm以下の波長の光に対する透過率に優れ、特にF<sub>2</sub>エキシマレーザーリソグラフィに適したレジスト組成物を提供する。

【解決手段】 それ自体はアルカリ水溶液に不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリ水溶液に可溶となる樹脂、及び酸発生剤を含有するポジ型レジスト組成物であって、該樹脂中のハロゲン原子含量が40重量%以上であり、該樹脂を構成する構造単位の少なくとも1個が、脂環式炭化水素骨格を有する構造単位であり、該脂環式炭化水素骨格を有する構造単位中に酸の作用で該樹脂をアルカリ水溶液に可溶とせしめる基を少なくとも1つ、及びハロゲン原子を少なくとも1つ有してなることを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【選択図】 なし

(2)

JP 2004 4561 A 2004.1.8

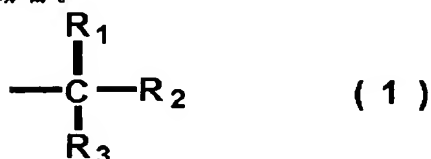
## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

それ自体はアルカリ水溶液に不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリ水溶液に可溶となる樹脂、及び酸発生剤を含有するポジ型レジスト組成物であって、該樹脂中のハロゲン原子含量が40重量%以上であり、該樹脂を構成する構造単位の少なくとも1個が、脂環式炭化水素骨格を有する構造単位であり、該脂環式炭化水素骨格を有する構造単位中に酸の作用で該樹脂をアルカリ水溶液に可溶とせしめる基を少なくとも1つ、及びハロゲン原子を少なくとも1つ有してなることを特徴とするポジ型レジスト組成物。

## 【請求項2】

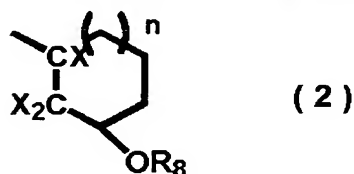
脂環式炭化水素骨格が下式(1)で示される骨格である請求項1記載のポジ型レジスト組成物。 10



(式中、 $\text{R}_2$ と $\text{R}_3$ とは結合して隣接するCとともに脂環式炭化水素環を形成していることを表す。 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 及びCで形成する該脂環式炭化水素環は、酸の作用で樹脂をアルカリ水溶液に可溶とせしめる基を含む基の少なくとも1個と結合し、かつ少なくとも1個のハロゲン原子と結合してなる。 $\text{R}_1$ は、水素原子、ハロゲン原子又は脂肪族炭化水素基を表す。) 20

## 【請求項3】

式(1)で示される脂環式炭化水素骨格が式(2)



(式中、Xはハロゲン原子を表し、 $\text{R}_8$ は水素または酸の存在下で解離する酸不安定基を表す。 $n$ は0~1の整数を示す。) 30

で示される脂環式炭化水素骨格である請求項2に記載のポジ型レジスト組成物。

## 【請求項4】

式(2)で示される脂環式炭化水素骨格が、式(3)



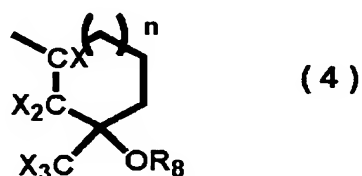
(式中、Cは脂環式炭化水素骨格を形成する炭素原子である。 $\text{R}_7$ は、少なくとも1つのハロゲン原子で置換されている炭素数1~6のアルキル基もしくは少なくとも1つのハロゲン原子で置換されている脂環式炭化水素基を示す。 $\text{R}_8$ は前記と同じ意味を表す) 40  
で示される部分構造を含む脂環式炭化水素骨格である請求項3に記載のポジ型レジスト組成物

## 【請求項5】

式(2)で示される脂環式炭化水素骨格が式(4)

(3)

JP 2004 4561 A 2004.1.8

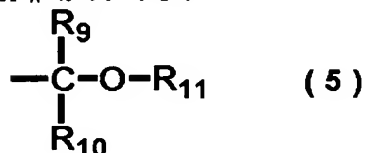


(式中、X、R<sub>8</sub> 及び n は前記と同じ意味を表す。)

で示される脂環式炭化水素骨格である請求項 4 に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 6】

R<sub>8</sub> が式 (5)



(式中、R<sup>9</sup> 及び R<sup>10</sup> は、それぞれ独立に、炭素数 1～14 のアルキル基又は水素原子を表す。該アルキル基は、ハロゲン原子、水酸基及び脂環式炭化水素基からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の基を有しても良い。)

R<sub>11</sub> は、炭素数 1～14 のアルキル基、脂環式炭化水素基、ラクトン環又は芳香族炭化水素基を表す。該アルキル基は、ハロゲン原子、水酸基、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の置換基を有しても良く、該脂環式炭化水素基、ラクトン環及び芳香族炭化水素基は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の置換基を有しても良い。)

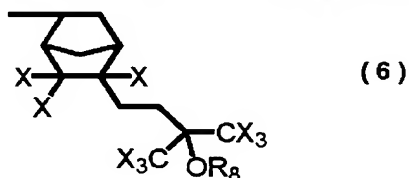
で示される基である請求項 5 に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 7】

式 (5) に於ける R<sup>9</sup> 及び R<sup>10</sup> が水素原子であり、R<sup>11</sup> がエチル基である請求項 6 に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 8】

式 (1) で示される脂環式炭化水素骨格が式 (6)



(式中、X 及び R<sub>8</sub> は前記と同じ意味を表す。)

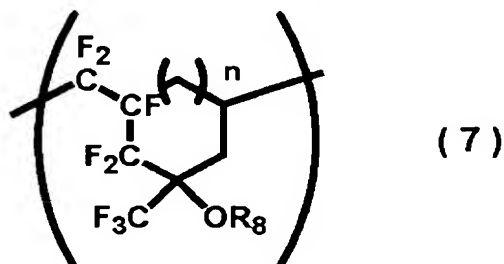
である請求項 2 に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 9】

ハロゲン原子がフッ素原子である請求項 1 に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 10】

脂環式炭化水素骨格を有する構造単位が式 (7)



10

20

30

40

50

(4)

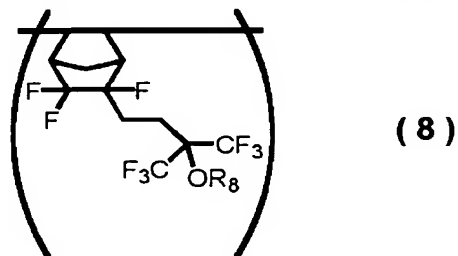
JP 2004 4561 A 2004.1.8

(式中、 $n$  及び  $R_8$  は前記と同じ意味を表す。)

で示される構造単位である請求項 1 に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 1 1】

脂環式炭化水素骨格を有する構造単位が式 (8)



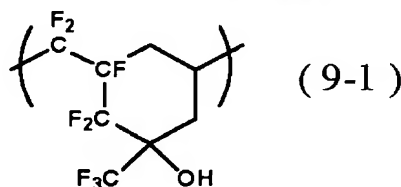
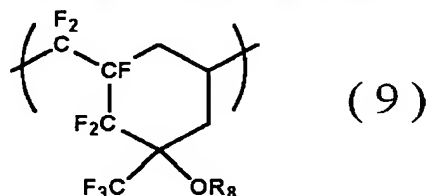
10

(式中、 $R_8$  は前記と同じ意味を表す。)

で示される構造単位である請求項 1 に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 1 2】

樹脂が、下記式 (9) で示される構造単位及び下記式 (9-1) で示される構造単位からなる共重合体である請求項 1 に記載のポジ型レジスト組成物。

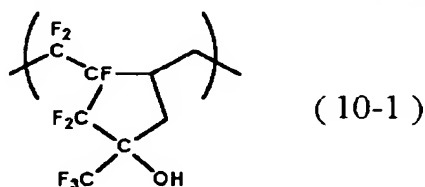
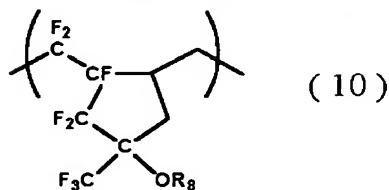


20

(式中、 $R_8$  は前記と同じ意味を表す。)

【請求項 1 3】

樹脂が、下記式 (10) で示される構造単位及び下記式 (10-1) で示される構造単位からなる共重合体である請求項 1 に記載のポジ型レジスト組成物。

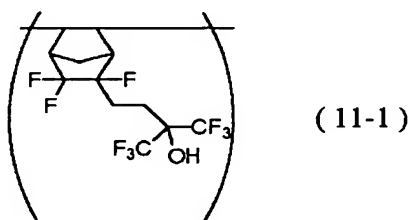
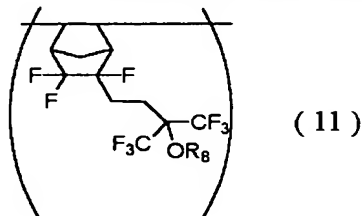


30

(式中、 $R_8$  は前記と同じ意味を表す。)

【請求項 1 4】

樹脂が、下記式 (11) で示される構造単位及び下記式 (11-1) で示される構造単位からなる共重合体である請求項 1 に記載のポジ型レジスト組成物。



40

(式中、 $R_8$  は前記と同じ意味を表す。)

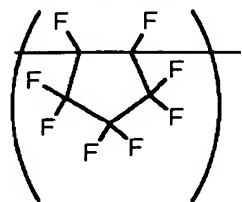
【請求項 1 5】

50

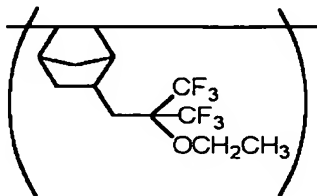
(5)

JP 2004 4561 A 2004.1.8

樹脂が、下記式(12)で示される構造単位、下記式(13)で示される構造単位及び下記式(13-1)で示される構造単位からなる共重合体である請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。



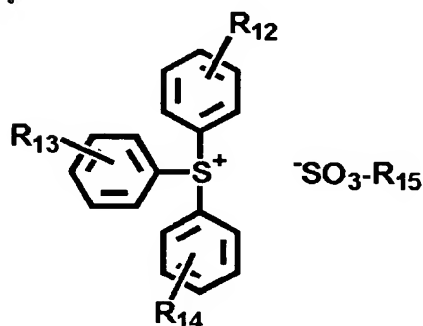
(12)



(13)

【請求項16】

一般式(14)で表される酸発生剤をさらに含む請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。



(14)

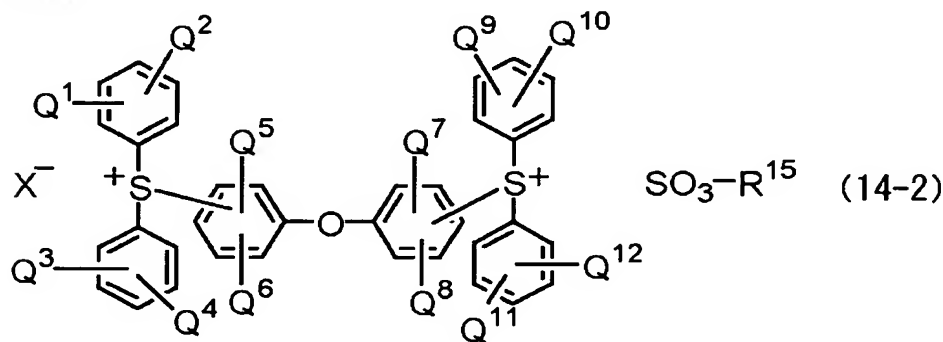
(式中、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 及び $R_{14}$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、水酸基、炭素数1～14のアルキル基またはアルコキシ基を表す。該アルキル基は、ハロゲン原子、水酸基、脂環式炭化水素基、ラクトン基及び芳香族炭化水素基からなる群から選ばれる少なくとも1種の置換基を有していても良く、該脂環式炭化水素基、ラクトン基及び芳香族炭化水素基は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、水酸基及びアルキル基からなる群から選ばれる少なくとも1種の置換基を有していても良い。

また、該アルコキシ基は、ハロゲン原子、水酸基、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基からなる群から選ばれる少なくとも1種の置換基を有していても良い。脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、水酸基及びアルキル基からなる群から選ばれる少なくとも1種の置換基を有していても良い。

$R_{15}$ は、ハロゲン原子で置換されても良いアルキル基または脂環式アルキル基を表す。)

【請求項17】

一般式(14-2)で表される酸発生剤をさらに含む請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。



(14-2)

(式中、 $Q^1 \sim Q^{12}$ は、互いに独立に、水素、水酸基、炭素数1～6の分岐していても

10

20

30

40

50

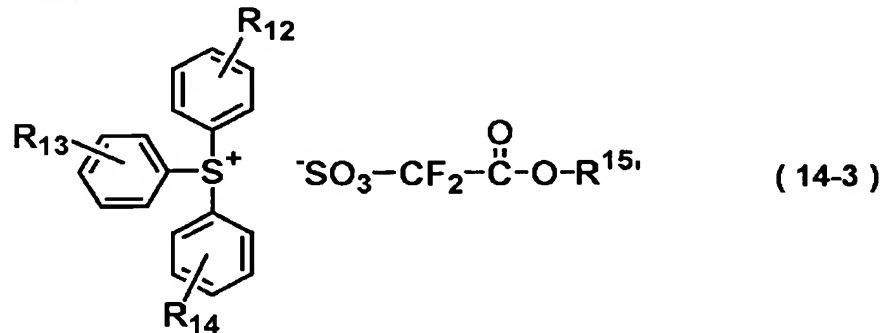
(6)

JP 2004 4561 A 2004.1.8

良いアルキル基又は炭素数 1 ～ 6 の分岐していても良いアルコキシ基を表す。R<sup>15</sup> は、前記の意味を表す。）

【請求項 18】

一般式 (14-3) で表される酸発生剤をさらに含む請求項 1 に記載のポジ型レジスト組成物。



10

R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub> 及び R<sub>14</sub> は、前記の意味を表す。R<sup>15</sup> はハロゲン原子で置換されても良い直鎖もしくは分岐アルキル基、置換されても良い脂環式アルキル基を表す。

【請求項 19】

R<sub>15</sub> がメチル基である請求項 16 に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 20】

R<sub>15</sub> がトリフルオロメチル基である請求項 16 に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 21】

樹脂と酸発生剤の合計重量に対して、樹脂が 80 ～ 99.9 重量％、酸発生剤が 20 ～ 0.1 重量％である請求項 1 に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 22】

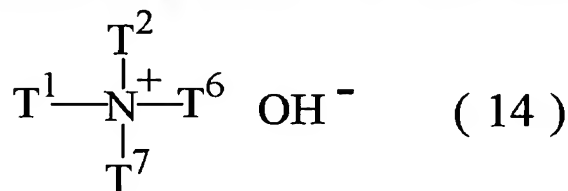
さらに、塩基性化合物を含有してなる請求項 1 に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 23】

樹脂 100 重量部に対して、塩基性化合物が 0.001 ～ 1 重量部の範囲である請求項 20 に記載の組成物。

【請求項 24】

塩基性化合物が下式 (14) で示される化合物である請求項 20 に記載の組成物。



式中、T<sup>1</sup>、T<sup>2</sup> 及び T<sup>7</sup> は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。該アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基中の水素原子の少なくとも 1 個は、それぞれ独立に、水酸基、アミノ基、又は炭素数 1 ～ 6 のアルコキシ基で置換されていてもよい。該アミノ基中の水素原子は、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基で置換されていてもよい。

40

T<sup>6</sup> は、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。該アルキル基又はシクロアルキル基中の水素原子の少なくとも 1 個は、それぞれ独立に、水酸基、アミノ基または炭素数 1 ～ 6 のアルコキシ基で置換されていてもよい。該アミノ基中の水素原子は、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基で置換されていてもよい。）

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、化学増幅型ポジ型レジスト組成物に関する。

50



(7)

JP 2004 4561 A 2004.1.8

## 【0002】

## 【従来の技術】

半導体の微細加工には通常、レジスト組成物を用いたリソグラフィプロセスが採用されており、リソグラフィにおいては、レイリー（Rayleigh）の回折限界の式で表されるように、原理的には露光波長が短いほど解像度を上げることが可能である。半導体の製造に用いられるリソグラフィ用露光光源は、波長436nmのg線、波長365nmのi線、波長248nmのKrFエキシマレーザー、波長193nmのArFエキシマレーザーと年々短波長になってきており、さらに次世代の露光光源として波長157nmのF<sub>2</sub>エキシマレーザーが有望視されている。KrFエキシマレーザー露光やArFエキシマレーザー露光用には、露光により発生する酸の触媒作用を利用したいわゆる化学増幅型レジストが、感度に優れることから多く用いられている。そしてF<sub>2</sub>エキシマレーザー露光用にも、感度の点で化学増幅型レジストが使われる可能性が高い。

10

## 【0003】

しかしながら、従来のKrFエキシマレーザー露光やArFエキシマレーザー露光用のレジストに用いられている樹脂は、170nm以下の波長の光、例えば、波長157nmのF<sub>2</sub>エキシマレーザーに対して、十分な透過率を示さなかった。透過率が低いと、プロファイル、コントラスト、感度などの諸性能に悪影響を及ぼす。

## 【0004】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、170nm以下の波長の光に対する透過率に優れ、特にF<sub>2</sub>エキシマレーザーリソグラフィに適したレジスト組成物を提供することにある。

20

## 【0005】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、レジスト組成物を構成する樹脂として、特定の骨格を有する構造単位を含む樹脂を用いることにより、157nmのF<sub>2</sub>エキシマレーザーの波長における透過率を改良し、感度・解像度など性能のバランスの良いレジストを作成できることを見出し、本発明を完成した。

## 【0006】

すなわち本発明は、それ自体はアルカリ水溶液に不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリ水溶液に可溶となる樹脂、及び酸発生剤を含有するポジ型レジスト組成物であって、該樹脂中のハロゲン原子含量が40重量%以上であり、該樹脂を構成する構造単位の少なくとも1個が、脂環式炭化水素骨格を有する構造単位であり、該脂環式炭化水素骨格を有する構造単位中に酸の作用で該樹脂をアルカリ水溶液に可溶とせしめる基を少なくとも1つ、及びハロゲン原子を少なくとも1つ有してなることを特徴とするポジ型レジスト組成物（以下、本レジスト組成物と記す。）に係るものである。

30

## 【0007】

## 【発明の実施の形態】

本レジスト組成物は、それ自体はアルカリ水溶液に不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリ水溶液に可溶となる樹脂、及び酸発生剤を含有する。

本レジスト組成物は、該樹脂中のハロゲン原子含量が40重量%以上であり、該樹脂を構成する構造単位の少なくとも1個が脂環式炭化水素骨格を有する構造単位であり、該脂環式炭化水素骨格を有する構造単位中に酸の作用で該樹脂をアルカリ水溶液に可溶とせしめる基を少なくとも1つ有し、かつ該脂環式炭化水素骨格を有する構造単位中に少なくとも1個のハロゲン原子を有している。

40

本発明において骨格とは、分子の基本的な骨組みを意味し、特に明示された部分を除き、構造式から水素原子、可能な置換基等を取り除いた後の骨組みを表すものである。従って特に水素原子または置換基が特定されている場合には、その水素原子、置換基等で特定された以外の部分については骨組みを示すものである。脂環式炭化水素骨格としては、シクロアルカン骨格等が含まれる。また、本発明において用いる脂環式炭化水素環は、脂環式炭化水素骨格と同義である。

50

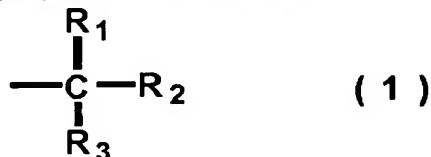
(8)

JP 2004 4561 A 2004.1.8

また、本願明細書において記載する式中、結合手の一端が他の原子または基等と結合していることが明示されていない場合においては、該結合手が記載した式の末端部であることを表し、該結合手は他の骨格、基、構造単位と結合していることを意味する。

【0008】

該脂環式炭化水素骨格として、下式(1)で示される骨格が挙げられる。



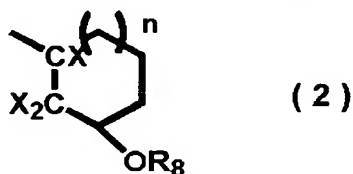
10

(式中、 $\text{R}_2$  と  $\text{R}_3$  とは結合して隣接するCとともに脂環式炭化水素環を形成していることを表す。 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  及びCで形成する該脂環式炭化水素環は、酸の作用で樹脂をアルカリ水溶液に可溶とせしめる基を含む基の少なくとも1個と結合し、かつ少なくとも1個のハロゲン原子と結合してなる。 $\text{R}_1$  は、水素原子、ハロゲン原子又は脂肪族炭化水素基を表す。)

$\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  及びCで形成する脂環式炭化水素環としてはシクロペンタン環、シクロヘキサン環等を挙げることができる。ハロゲン原子としてはフッ素原子が好ましい。酸の作用で樹脂をアルカリ水溶液に可溶とせしめる基を含む基としては後述する $-\text{OR}_8$ 基、ハロゲン原子で置換されていても良いアルコキシアルキル基、ハロゲン原子で置換されていても良いアルコキシアルコキシアルキル基等を挙げることができる。

20

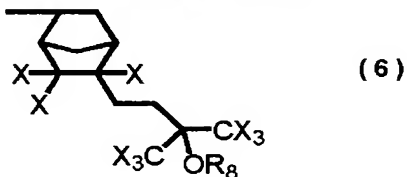
式(1)で示される脂環式炭化水素骨格の具体例としては、式(2)



(式中、Xはハロゲン原子を表し、 $\text{R}_8$ は酸の存在下で解離する酸不安定基を表す。 $n$ は0または1を表す。)

で示される脂環式炭化水素骨格、式(6)

30



(式中、X及び $\text{R}_8$ は前記と同じ意味を表す。)

で示される脂環式炭化水素骨格等を挙げることができる。

【0009】

さらに、該脂環式炭化水素骨格として、下式(3)で示されるで示される部分構造を含む骨格が挙げられる。

40



(式中、Cは脂環式炭化水素骨格を形成する炭素原子である。 $\text{R}_7$ は、少なくとも1つのハロゲン原子で置換されている炭素数1~6のアルキル基もしくは少なくとも1つのハロゲン原子で置換されている脂環式炭化水素基を示す。 $\text{R}_8$ は前記と同じ意味を表す)

少なくとも1つのハロゲン原子で置換されている炭素数1~6のアルキル基として、例え

50

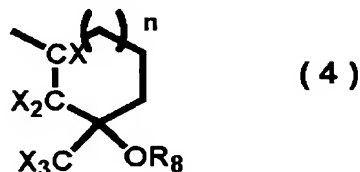
(9)

JP 2004 4561 A 2004.1.8

は、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、パーフルオロエチル基、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 基などを挙げることができる。該アルキル基は、直鎖状又は分岐状のいずれでもよい。

また、少なくとも1つのハロゲン原子で置換されている脂環式炭化水素基として、パーフルオロシクロペンチル基、パーフルオロシクロヘキシル基などを挙げることができる。

該脂環式炭化水素骨格として、式(3)で示される部分構造を含む骨格の具体例としては、例えば式(4)



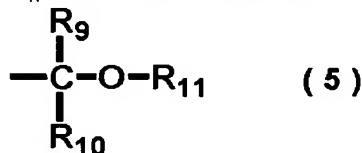
10

(式中、X、 $R_8$ 及びnは前記と同じ意味を表す。)

で示される脂環式炭化水素骨格を挙げることができる。

【0010】

$R_8$ としては、式(5)



20

(式中、 $R_9$ 及び $R_{10}$ は、それぞれ独立に、炭素数1~14のアルキル基又は水素原子を表す。該アルキル基は、ハロゲン原子及び脂環式炭化水素基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基を有しても良い。

$R_{11}$ は、炭素数1~14のアルキル基、脂環式炭化水素基、ラクトン環又は芳香族炭化水素基を表す。該アルキル基は、ハロゲン原子、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基からなる群から選ばれる少なくとも1種の置換基を有しても良い。 $R_{11}$ における脂環式炭化水素基、ラクトン環及び芳香族炭化水素基は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、及びアルキル基からなる群から選ばれる少なくとも1種の置換基を有しても良い。)

30

で示される基を挙げることができる。

【0011】

該酸の存在下で解離する酸不安定基として、具体的には、1-エトキシエチル基、1-(2-メチルプロポキシ)エチル基、1-(2-メトキシエトキシ)エチル基、1-(2-アセトキシエトキシ)エチル基、1-[2-(1-アダマンチルオキシ)エトキシ]エチル基、1-[2-(1-アダマンタンカルボニルオキシ)エトキシ]エチル基、アダマンチルオキシメチル基、ビスクロヘキシルオキシメチル基、アダマンチルメトキシメチル基、メトシキメチル基、エトキシメチル基、ヒパロイルオキシメチル基、メトキシエトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ジ(トリフルオロメチル)メトシキメチル基などのアセタール型の基が挙げられる。

40

【0012】

特に、容易に購入し、合成できることから、メトシキメチル基、エトキシメチル基などのアセタール型の基を用いることが好ましい。

該酸の存在下で解離する酸不安定基が、水素原子に置換され、アルカリ可溶性基になる。該酸の存在下で解離する酸不安定基( $R_8$ )は、公知の保護基導入反応を施すことによって、又はこのような基を有する不飽和化合物を一つのモノマーとする重合を行うことによって、樹脂中に容易に導入することができる。

【0013】

上式(3)においては、 $R_7$ がトリフルオロメチル基であることが、157nmに代表される真空紫外光の透過率が高くなるため好ましい。

50

(10)

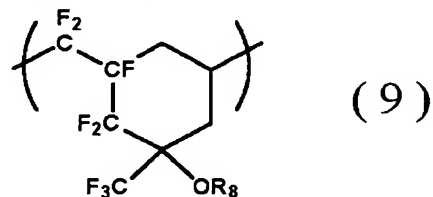
JP 2004 4561 A 2004.1.8

## 【0014】

式(1)で示される脂環式炭化水素骨格からなる基としては、例えば、ハロゲン原子、または酸の作用で樹脂をアルカリ水溶液に可溶とせしめる基を含む基と結合する以外は骨格を形成する炭素原子が水素原子と結合した脂環式炭化水素基を挙げることができる、また炭素原子と結合する水素原子の少なくとも1個が(ハロ)アルキル基で置換された脂環式炭化水素基を挙げることができる。

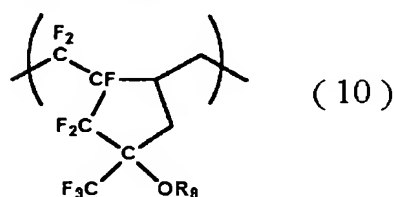
式(1)で示される脂環式炭化水素骨格を有する構造単位としては、例えば、以下の式(9)、式(10)、式(11)等で表されるものなどが挙げられる。

## 【0015】



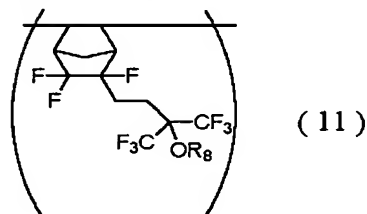
10

## 【0016】



20

## 【0017】



30

## 【0018】

本発明で用いる樹脂は、公知の重合反応により重合することにより得ることができる。すなわち、溶媒の存在下もしくは非存在下で、上記構造単位を誘導し得る単量体と開始剤を混合し、過温ですることにより重合することができる。系によっては触媒を混合しても良い。得られた重合体は、適当な溶媒中に沈殿させることにより精製することができる。

## 【0019】

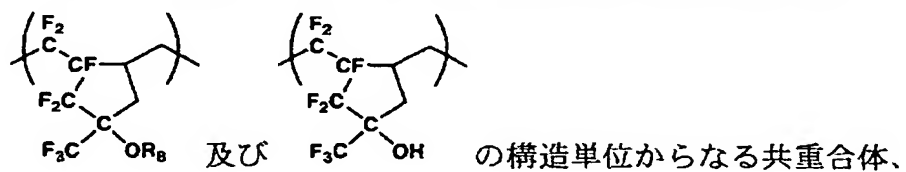
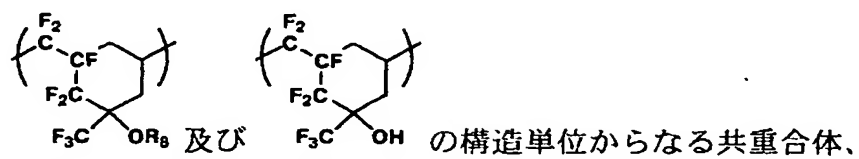
また、本レジスト組成物における樹脂は、脂環式炭化水素骨格を有し、酸の作用で該樹脂をアルカリ水溶液に可溶とせしめる基を少なくとも1つ有し、かつ少なくとも1個のハロゲン原子を有してなる構造単位のみから実質的になる樹脂であってもよいが、通常は該構造単位と、酸の作用で該樹脂をアルカリ水溶液に可溶とせしめる基を有していない、つまり酸の作用が無くとも該樹脂をアルカリ水溶液に可溶とせしめる基を有する以外は該構造単位と同じ構造単位(具体的には例えば前記式(9)、(10)および(11)において  $-OR_8$  基が  $OH$  基に置き換わった構造単位)との共重合体が用いられる。

具体的には、

40

(11)

JP 2004 4561 A 2004.1.8

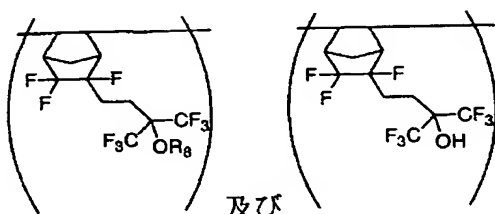


10

【 0 0 2 0 】

(12)

JP 2004 4561 A 2004.1.8



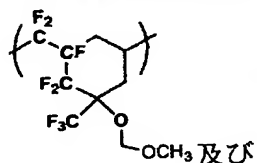
及び

の構造単位からなる共重合体、これらの

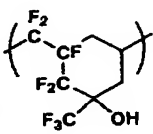
共重合体の混合物等を挙げることができる。

より具体的な樹脂の例としては、

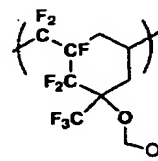
10



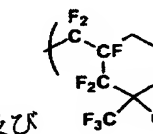
及び



の構造単位からなる共重合体、

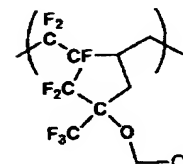


及び

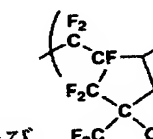


の構造単位からなる共重合体、

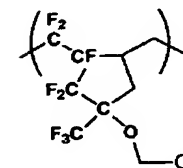
20



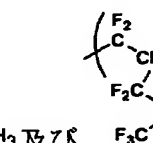
及び



の構造単位からなる共重合体、

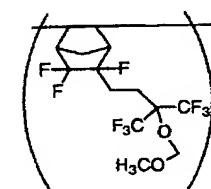


及び

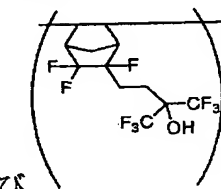


の構造単位からなる共重合体、

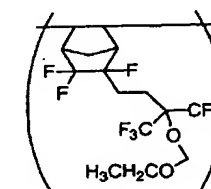
30



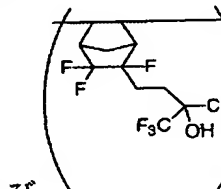
及び



の構造単位からなる共重合体、



及び



の構造単位からなる共重合体、

40

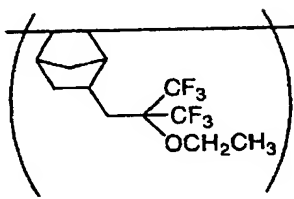
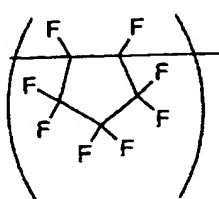
これらの共重合体の混合物等を挙げることができる。

【 0 0 2 1 】

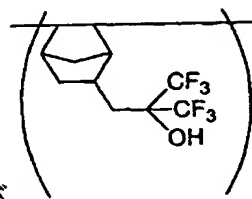
(13)

JP 2004 4561 A 2004.1.8

その他、



及び



の構造単位

からなる共重合体を挙げることもできる。

10

## 【0022】

本発明で用いる樹脂は、樹脂中にハロゲン原子を40重量%以上含有する。また、パターンニング露光用の放射線の種類や酸の作用により解裂する基の種類などによっても変動するが、一般には、脂環式炭化水素骨格を有し、酸の作用で該樹脂をアルカリ水溶液に可溶とせしめる基を少なくとも1つ有し、かつ少なくとも1個のハロゲン原子を有してなる構造単位を15～50モル%含有することが好ましい。

## 【0023】

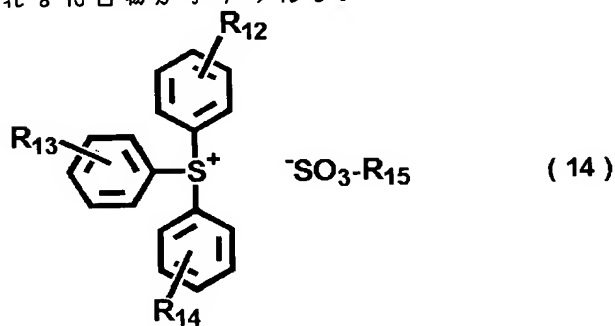
本発明において使用される酸発生剤は、酸発生剤自体に、又は酸発生剤を含むレジスト組成物に、光や電子線などの放射線を作用させることにより、酸発生剤が分解して酸を発生するものであれば特に限定されるものではない。

20

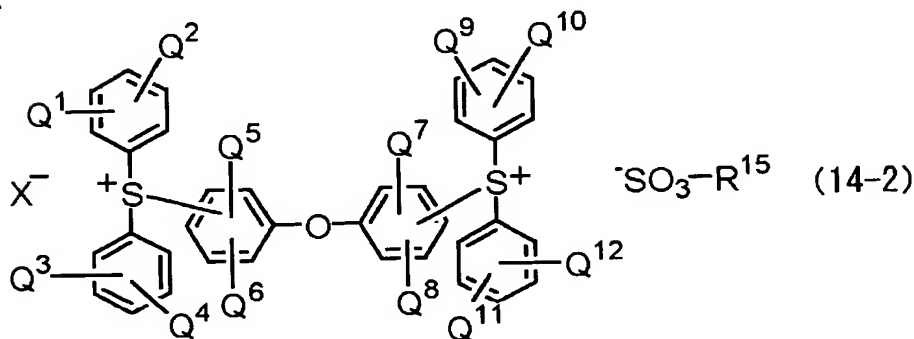
該酸発生剤から発生する酸が前記樹脂に作用して、その樹脂中に存在する酸の作用で解裂する基を解裂させる。

該酸発生剤としては、例えば、オニウム塩化合物、有機ハロゲン化合物、スルホン化合物、スルホネート化合物などが挙げられる。

該スルホネート化合物として、一般式(14)、(14-2)または(14-3)で表される化合物が挙げられる。



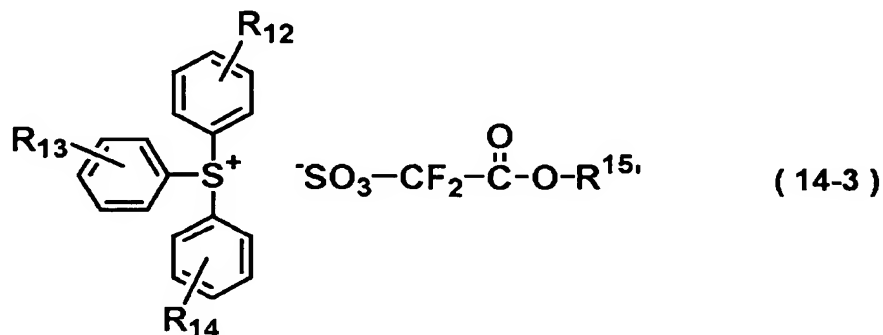
30



40

(14)

JP 2004 4561 A 2004.1.8



(式中、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$  及び  $R_{14}$  は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、水酸基、炭素数 1～14 のアルキル基またはアルコキシ基を表す。該アルキル基は、ハロゲン原子、水酸基、脂環式炭化水素基、ラクトン基及び芳香族炭化水素基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の置換基を有していても良く、該脂環式炭化水素基、ラクトン基及び芳香族炭化水素基は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、水酸基及びアルキル基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の置換基を有していても良い。

また、該アルコキシ基は、ハロゲン原子、水酸基、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の置換基を有していても良い。脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、水酸基及びアルキル基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の置換基を有していても良い。

$R^{15}$ 、 $R^{15'}$  はハロゲン原子で置換されても良い直鎖もしくは分岐アルキル基、置換されても良い脂環式アルキル基を表す。また、式中、 $Q^1 \sim Q^{12}$  は、互いに独立に、水素、水酸基、炭素数 1～6 の分岐していても良いアルキル基又は炭素数 1～6 の分岐していても良いアルコキシ基を表す。)

#### 【0024】

本発明における酸発生剤として、具体的には、次のような化合物を挙げることができる。  
ジフェニルヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、

4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、

4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、

ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム テトラフルオロボレート、

ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム パーフルオロアタンスルホネート

、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート、

ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、

ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート

、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム カンファースルホネート、

#### 【0025】

トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、

トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、

トリフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、

トリフェニルスルホニウム パーフルオロアタンスルホネート、

トリフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、

トリ(4-メチルフェニル)スルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、

トリ(4-メチルフェニル)スルホニウム パーフルオロアタンスルホネート、

トリ(4-メチルフェニル)スルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、

4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、

4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、

p-トリルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、

p-トリルジフェニルスルホニウム パーフルオロアタンスルホネート、

10

20

30

40

50



(15)

JP 2004 4561 A 2004.1.8

- P-トリルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、  
 2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、  
 4-セトセブチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、  
 4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、  
 4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、  
 1-(2-ナフトイルメチル)チオラニウム ヘキサフルオロアンチモネート、  
 1-(2-ナフトイルメチル)チオラニウム トリフルオロメタンスルホネート、  
 4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、 10  
 4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、  
 シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、  
 シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム パーフルオロブタンスルホネート、  
 シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、  
 【0026】  
 2-メチル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、 20  
 2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、  
 2-フェニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、  
 2-(4-クロロフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、  
 2-(4-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、  
 2-(4-メトキシ-1-ナフチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、  
 2-(ベンゾ[d][1, 3]ジオキソラン-5-イル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、 30  
 2-(4-メトキシステリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、  
 2-(3, 4, 5-トリメトキシステリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、  
 2-(3, 4-ジメトキシステリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、  
 2-(2, 4-ジメトキシステリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、  
 2-(2-メトキシステリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、 40  
 2-(4-ブトキシステリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、  
 2-(4-ベンチルオキシステリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、  
 【0027】  
 1-ベンゾイル-1-フェニルメチル P-トルエンスルホネート(通称ベンゾイントシレート)、  
 2-ベンゾイル-2-ヒドロキシ-2-フェニルエチル P-トルエンスルホネート(通称 $\alpha$ -メチロールベンゾイントシレート)、  
 1, 2, 3-ベンゼントリイル トリスメタンスルホネート、 50

(16)

JP 2004 4561 A 2004.1.8

2. 6-ジニトロベンジル P-ートルエンスルホネート、

2-ニトロベンジル P-ートルエンスルホネート、

4-ニトロベンジル P-ートルエンスルホネート、

【0028】

ジフェニル ジスルホン、

ジ-P-トリル ジスルホン、

ビス(フェニルスルホニル)ジアソメタン、

ビス(4-クロロフェニルスルホニル)ジアソメタン、

ビス(P-トリルスルホニル)ジアソメタン、

ビス(4-セトセ-アチルフェニルスルホニル)ジアソメタン、

ビス(2, 4-キシリルスルホニル)ジアソメタン、

ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアソメタン、

(ペンシル)(フェニルスルホニル)ジアソメタン、

【0029】

N-(フェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、

N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、

N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、

N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキ

シイミド、

N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフタルイミド、

N-(10-カンファースルホニルオキシ)ナフタルイミドなど。

【0030】

(オキシジ-4, 1-フェニレン)ビスジフェニルスルホニウム ビス(メタンスルホナート)、

(オキシジ-4, 1-フェニレン)ビスジフェニルスルホニウム ビス(ベンゼンスルホナート)、

(オキシジ-4, 1-フェニレン)ビスジフェニルスルホニウム ビス(P-ートルエンスルホナート)、

(オキシジ-4, 1-フェニレン)ビスジフェニルスルホニウム ビス(カンファースルホナート)、

(オキシジ-4, 1-フェニレン)ビスジフェニルスルホニウム ビス(トリイソプロピルベンゼンスルホナート)、

(オキシジ-4, 1-フェニレン)ビスジフェニルスルホニウム ビス(ペンタフルオロベンゼンスルホナート)、

(オキシジ-4, 1-フェニレン)ビスジフェニルスルホニウム ビス(トリフルオロメタンスルホナート)、

(オキシジ-4, 1-フェニレン)ビスジフェニルスルホニウム ビス(パーフルオロブタンズルホナート)、

(オキシジ-4, 1-フェニレン)ビスジフェニルスルホニウム ビス(パーフルオロオクタンズルホナート)、

(オキシジ-4, 1-フェニレン)ビスジフェニルスルホニウム ビス(トリフルオロ-N-[ (トリフルオロメチル)スルホニル]メタンスルホンアミデート)、

(オキシジ-4, 1-フェニレン)ビスジフェニルスルホニウム ビス(パーフルオロ-N-[ (パーフルオロエチル)スルホニル]-1-エタンスルホンアミデート)、

(オキシジ-4, 1-フェニレン)ビスジフェニルスルホニウム ビス(パーフルオロ-N-[ (パーフルオロプロピル)スルホニル]-1-プロパンスルホンアミデート)、

(オキシジ-4, 1-フェニレン)ビスジフェニルスルホニウム ビス(トリフルオロ-N-[ (パーフルオロプロピル)スルホニル]メタンスルホンアミデート)、

(オキシジ-4, 1-フェニレン)ビスジフェニルスルホニウム ビス(テトラフルオロボレート)、

10

20

30

40

50

(17)

JP 2004 4561 A 2004.1.8

(オキシジマー４，１－フェニレン)ビスジフェニルスルホニウム ビス(ヘキサフルオロアルセナート)、

(オキシジマー４，１－フェニレン)ビスジフェニルスルホニウム ビス(ヘキサフルオロアンチモナート)、

(オキシジマー４，１－フェニレン)ビスジフェニルスルホニウム ビス(ヘキサフルオロホスファート)

【００８１】

(オキシジマー４，１－フェニレン)ビスジ(４－tertブチルフェニル)スルホニウム  
ビス(トリフルオロメタンスルホナート)、

(オキシジマー４，１－フェニレン)ビスジ(４－tertブチルフェニル)スルホニウム 10  
ビス(パーフルオロブタンスルホナート)、

(オキシジマー４，１－フェニレン)ビスジ(ポートリル)スルホニウム ビス(トリフルオロメタンスルホナート)、

など。

【００８２】

トリフェニルスルホニウム (アダマンタン－１－イルメチル)オキシカルボニルジフル  
オロメタンスルホナート など

【００８３】

また、本発明のポジ型レジスト組成物には、塩基性化合物をクエンチャーとして添加して  
もよく、該塩基性化合物としては、アミン類などの塩基性含窒素有機化合物などが挙げら 20  
れる。

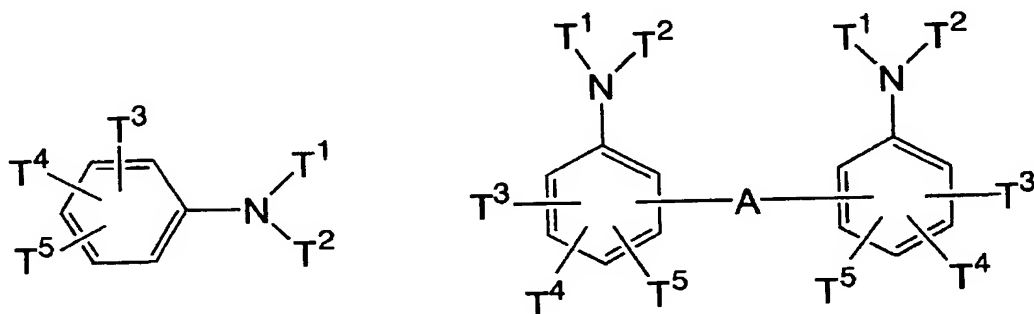
該塩基性化合物をクエンチャーとして添加することにより、露光後の引き置きに伴う酸の  
失活による性能劣化を改良できるので、該塩基性化合物を配合することが好ましい。

該塩基性化合物の具体例としては、以下の各式で表される化合物が挙げられる。

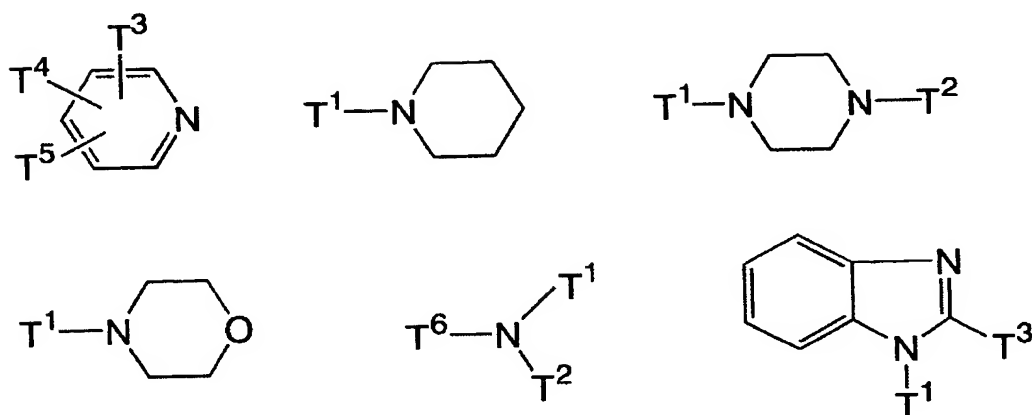
【００８４】

(18)

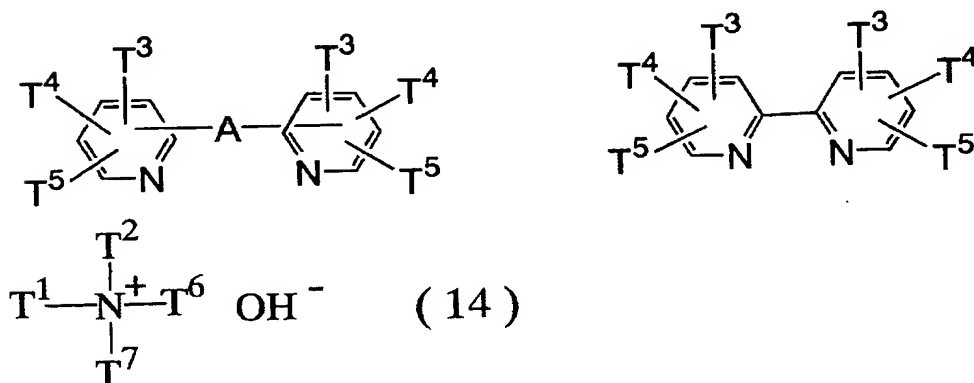
JP 2004 4561 A 2004.1.8



10



20



30

40

(14)

【0035】

式中、T<sup>1</sup>、T<sup>2</sup>及びT<sup>7</sup>は、それぞれ独立に、水素、アルキル、シクロアルキル又はアリールを表す。該アルキル、シクロアルキル又はアリール上の水素原子の少なくとも1個は、それぞれ独立に、水酸基、アミノ基、又は炭素数1～6のアルコキシ基で置換されていてもよい。該アミノ基上の水素原子の少なくとも1個は、炭素数1～4のアルキル基で置換されていてもよい。また、該アルキルは、炭素数1～6程度が好ましく、該シクロアルキルは、炭素数5～10程度が好ましく、該アリールは、炭素数6～10程度が好ましい。

T<sup>3</sup>、T<sup>4</sup>及びT<sup>5</sup>は、それぞれ独立に、水素、アルキル、シクロアルキル、アリール又

50

(19)

JP 2004 4561 A 2004.1.8

はアルコキシを表す。該アルキル、シクロアルキル、アリール、又はアルコキシ上の水素原子の少なくとも1個は、それぞれ独立に、水酸基、アミノ基、又は炭素数1～6のアルコキシ基、で置換されていてもよい。該アミノ基上の水素原子の少なくとも1個は、炭素数1～4のアルキル基で置換されていてもよい。また、該アルキルは、炭素数1～6程度が好ましく、該シクロアルキルは、炭素数5～10程度が好ましく、該アリールは、炭素数6～10程度が好ましく、該アルコキシは、炭素数1～6程度が好ましい。

T<sup>6</sup> は、アルキル又はシクロアルキルを表す。該アルキル又はシクロアルキル上の水素原子の少なくとも1個は、それぞれ独立に、水酸基、アミノ基、炭素数1～6のアルコキシ基、で置換されていてもよい。該アミノ基上の水素原子の少なくとも1個は、炭素数1～4のアルキル基で置換されていてもよい。また、該アルキルは、炭素数1～6程度が好ましく、該シクロアルキルは、炭素数5～10程度が好ましい。

但し、式(14)で示される化合物においては、T<sup>1</sup>、T<sup>2</sup>、T<sup>6</sup>及びT<sup>7</sup>のいずれも水素原子ではない。

Aは、アルキレン、カルボニル、イミノ、スルフィド又はジスルフィドを表す。該アルキレンは、炭素数2～6程度であることが好ましい。

また、T<sup>1</sup>～T<sup>7</sup>において、直鎖構造と分岐構造の両方を取り得るものについては、そのいずれでもよい。

#### 【0036】

このような化合物として、具体的には、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、アニリン、2-、3-又は4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、1-又は2-ナフチルアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4、4'-ジアミノ-1，2-ジフェニルエタン、4，4'-ジアミノ-3，3'-ジメチルジフェニルメタン、4，4'-ジアミノ-3，3'-ジエチルジフェニルメタン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、N-メチルアニリン、ピペリジン、ジフェニルアミン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、メチルジブチルアミン、メチルジペンチルアミン、メチルジヘキシルアミン、メチルジシクロヘキシルアミン、メチルジヘプチルアミン、メチルジオクチルアミン、メチルジノニルアミン、メチルジデシルアミン、エチルジブチルアミン、エチルジペンチルアミン、エチルジヘキシルアミン、エチルジヘプチルアミン、エチルジオクチルアミン、エチルジノニルアミン、エチルジデシルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、トリス〔2-(2-メトキシエトキシ)エチル〕アミン、トリアイソプロパノールアミン、N，N-ジメチルアニリン、2，6-イソプロピルアニリン、イミダゾール、ピリジン、4-メチルピリジン、4-メチルイミダゾール、ピピリジン、2，2'-ジピリジルアミン、ジ-2-ピリジルケトン、1，2-ジ(2-ピリジル)エタン、1，2-ジ(4-ピリジル)エタン、1，3-ジ(4-ピリジル)プロパン、1，2-ビス(2-ピリジル)エチレン、1，2-ビス(4-ピリジル)エチレン、1，2-ビス(4-ピリジールオキシ)エタン、4，4'-ジピリジルスルフィド、4，4'-ジピリジールジスルフィド、1，2-ビス(4-ピリジル)エチレン、2，2'-ジピコリルアミン、3，3'-ジピコリルアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラペンチルアンモニウムヒドロキシド、テトラノニルアンモニウムヒドロキシド、フェニルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、3-(トリフルオロメチル)フェニルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、及びコリンなどを挙げることができる。

#### 【0037】

さらには、特開平11-52575号公報に開示されているような、ピペリジン骨格を有するヒンダードアミン化合物をクエンチャーとすることもできる。

#### 【0038】

10

20

30

40

50

(20)

JP 2004 4561 A 2004.1.8

特に前記式(14)で表される構造の化合物をクエンチャーとして用いると、解像度向上の点で好ましい。

具体的には、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド、テトラブチルアンモニウムハイドロオキシド、テトラヘキシルアンモニウムハイドロオキシド、テトラオクチルアンモニウムハイドロオキシド、フェニルトリメチルアンモニウムハイドロオキシド、3-トリフルオロメチルフェニルトリメチルアンモニウムハイドロオキシドなどが挙げられる。

#### 【0039】

本発明のレジスト組成物は、樹脂と酸発生剤の合計重量に対して、樹脂を80～99.9重量%、そして酸発生剤を20～0.1重量%の範囲で含有することが好ましい。また、クエンチャーとしての塩基性化合物を用いる場合は、同じくレジスト組成物の全固形分量を基準に、0.001～0.1重量%の範囲で含有することが好ましい。この組成物は、また必要に応じて、増感剤、溶解抑止剤、他の樹脂、界面活性剤、安定剤、染料など、各種の添加物を本発明の効果を損なわない範囲で含有することもできる。

#### 【0040】

本レジスト組成物は、通常、含有される各成分が溶剤に溶解された状態、すなわち溶液状のレジスト組成物という形態で、シリコンウェハーなどの基体上に、スピンコーティングなどの常法に従って塗布される。ここで用いる溶剤は、各成分を溶解し、適当な乾燥速度を有し、溶剤が蒸発した後には均一で平滑な塗膜を与えるものであればよく、この分野で一般に用いられている溶剤が使用しうる。

#### 【0041】

例えば、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート又はフロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのようなグリコールエーテルエステル類；ジエチレングリコールジメチルエーテルのようなエーテル類；乳酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル又はビルビン酸エチルのようなエステル類；アセトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘフタノン又はシクロヘキサノンのようなケトン類；γ-ブチロラクトンのような環状エステル類などを挙げることができる。これらの溶剤は、それぞれ単独で、又は2種以上組み合わせる用いることができる。

#### 【0042】

基体上に塗布され、乾燥されたレジスト膜には、パターンニングのための露光処理が施され、次いで脱保護基反応を促進するための加熱処理を行った後、アルカリ現像液で現像される。ここで用いるアルカリ現像液は、この分野で用いられる各種のアルカリ性水溶液であることができるが、一般には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドや(2-ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムヒドロキシド(通称コリン)の水溶液が用いられることが多い。

#### 【0043】

今回開示された実施の形態は、すべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は、上記した説明ではなくて、特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

#### 【0044】

##### 【実施例】

次に実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。例中にある部は、特記しない限り重量基準である。また、重量平均分子量及び分散度は、ポリスチレンを標準品として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより求めた値である。

#### 【0045】

##### 樹脂合成例

##### 樹脂A1

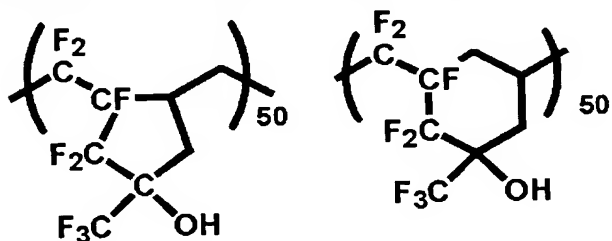
旭硝子株式会社より入手したメトキシメチル化率30%の樹脂#010730を用いた。

(21)

JP 2004 4561 A 2004.1.8

## 樹脂 A 2 の合成例

(2) 旭硝子株式会社より入手した下記の構造単位を有する樹脂 A-1 (＃011115-2) の部分 EOM (エトキシメチル) 化 (保護率 31% 品) フラスコに、A-1 (重量平均分子量は約 49000) を 1.5 g とメチルイソブチルケトン 15 g を加えて溶解し、ジイソプロピルエチルアミン 1.25 g を加えた。その後エトキシメチルクロライド 0.76 g を滴下し、室温で 9 時間反応させたあと、さらにジイソプロピルエチルアミン 0.62 g を仕込み、エトキシメチルクロライド 0.38 g を滴下し、室温で 9 時間反応させた。反応後、適量のメチルイソブチルケトンを加え、イオン交換水で洗浄を繰返した。有機層を濃縮後、適量のアセトンで希釈し、水 91 g、メタノール 61 g の混合液中に滴下し、樹脂を析出させた。ろ過後、固体を真空乾燥して 1.3 g の樹脂を得た。重量平均分子量は約 45000 であり、エトキシメチル化率は、核磁気共鳴 ( $^1\text{H-NMR}$ ) 分光計により、約 31% であった。



A-1

【0046】

## 樹脂 A 3 の合成例

旭硝子株式会社より入手した A-1 (＃011115-2) の部分 EOM (エトキシメチル) 化 (保護率 24% 品) 四つ口フラスコに、A-1 を 2.1 g とメチルイソブチルケトン 21 g を加えて溶解し、ジイソプロピルエチルアミン 0.86 g を加えた。その後エトキシメチルクロライド 0.52 g を滴下し、室温で 18 時間反応させたあと、さらにジイソプロピルエチルアミン 0.86 g を加えて、エトキシメチルクロライド 0.52 g を滴下し、室温で 6 時間反応させた。反応後、適量のメチルイソブチルケトンを加え、イオン交換水で洗浄を繰返した。有機層を濃縮後、適量のアセトンで希釈し、水 126 g、メタノール 84 g の混合液中に滴下し、樹脂を析出させた。ろ過後、固体を真空乾燥して 1.9 g の樹脂を得た。重量平均分子量は約 42000 であり、エトキシメチル化率は、核磁気共鳴 ( $^1\text{H-NMR}$ ) 分光計により、約 24% であった。

【0047】

## 樹脂 A 4 の合成例

旭硝子株式会社より入手した A-1 (＃011115-2) の部分 EOM (エトキシメチル) 化 (保護率 26% 品) 四つ口フラスコに、A-1 を 2.5 g と N,N-ジメチルホルムアミド 25 g を加えて溶解し、ジイソプロピルエチルアミン 0.82 g を加えた。その後エトキシメチルクロライド 0.50 g を滴下し、室温で 6 時間反応させた。その後、さらにジイソプロピルエチルアミン 0.51 g を加えた後、エトキシメチルクロライド 0.31 g を滴下し、室温で 2 時間反応させた。反応後、適量のメチルイソブチルケトンを加え、イオン交換水で洗浄を繰返した。有機層を濃縮後、適量のアセトンで希釈し、水 100 g、メタノール 150 g の混合液中に滴下し、樹脂を析出させた。ろ過後、固体を真空乾燥して 2.26 g の樹脂を得た。重量平均分子量は約 52000 であり、エトキシメチル化率は、核磁気共鳴 ( $^1\text{H-NMR}$ ) 分光計により、約 26% であった。

【0048】

## 樹脂 A 5 の合成例

旭硝子株式会社より入手した A-2 (＃011115-1) の部分 EOM (エトキシメチル) 化 (保護率 26% 品) 四つ口フラスコに、A-2 を 2.5 g と N,N-ジメチルホルムアミド 25 g を加えて溶解し、ジイソプロピルエチルアミン 0.82 g を加えた。その後エトキシメチルクロライド 0.50 g を滴下し、室温で 6 時間反応させた。その後、さらにジイソプロピルエチルアミン 0.51 g を加えた後、エトキシメチルクロライド 0.31 g を滴下し、室温で 2 時間反応させた。反応後、適量のメチルイソブチルケトンを加え、イオン交換水で洗浄を繰返した。有機層を濃縮後、適量のアセトンで希釈し、水 100 g、メタノール 150 g の混合液中に滴下し、樹脂を析出させた。ろ過後、固体を真空乾燥して 2.26 g の樹脂を得た。重量平均分子量は約 52000 であり、エトキシメチル化率は、核磁気共鳴 ( $^1\text{H-NMR}$ ) 分光計により、約 26% であった。

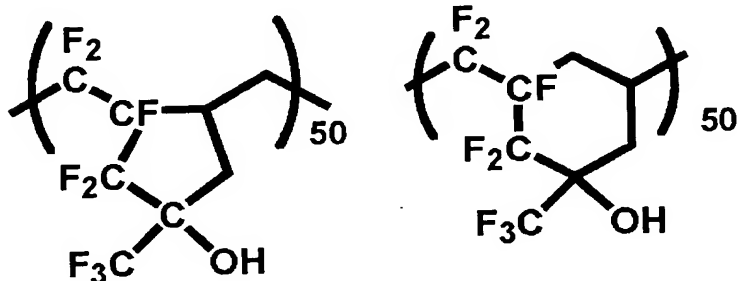
(22)

JP 2004 4561 A 2004.1.8

ル) 化 (保護率 26% 品)

四つ口フラスコに、下記の構造単位を有する A-2 (重量平均分子量は約 22000) を 2.5g と N, N-ジメチルホルムアミド 25g を加えて溶解し、ジイソプロピルエチルアミン 1.35g を加えた。その後エトキシメチルクロライド 0.83g を滴下し、室温で 6.5 時間反応させた。反応後、適量のメチルイソブチルケトンを加え、イオン交換水で洗浄を繰返した。有機層を濃縮後、適量のアセトンで希釈し、水 100g、メタノール 150g の混合液中に滴下し、樹脂を析出させた。ろ過後、固体を真空乾燥して 2.30g の樹脂を得た。重量平均分子量は約 23000 であり、エトキシメチル化率は、核磁気共鳴 ( $^1\text{H-NMR}$ ) 分光計により、約 26% であった。

10



A-2

【0049】

樹脂 A6 の合成例

旭硝子株式会社より入手した A-1 (#011115-2) の部分 EOM (エトキシメチル) 化 (保護率 35% 品)

四つ口フラスコに、A-1 を 2.5g とメチルイソブチルケトン 25g を加えて溶解し、ジイソプロピルエチルアミン 2.33g を加えた。その後エトキシメチルクロライド 1.42g を滴下し、室温で 2.5 時間反応させた。反応後、イオン交換水で洗浄を繰返した。有機層を濃縮後、適量のアセトンで希釈し、水 100g、メタノール 150g の混合液中に滴下し、樹脂を析出させた。ろ過後、固体を真空乾燥して 2.45g の樹脂を得た。重量平均分子量は約 54000 であり、エトキシメチル化率は、核磁気共鳴 ( $^1\text{H-NMR}$ ) 分光計により、約 35% であった。

20

30

【0050】

樹脂 A7 の合成例

旭硝子株式会社より入手した A-1 (#011115-2) の部分 EOM (エトキシメチル) 化 (保護率 21% 品)

四つ口フラスコに、A-1 を 2.5g と N, N-ジメチルホルムアミド 25g を加えて溶解した。ヨウ化カリウム 0.39g を加えて溶解した後、炭酸カリウム (無水) 1.30g を加えた。その後エトキシメチルクロライド 0.18g を滴下し、室温で 4.5 時間反応させた。その後、さらにエトキシメチルクロライド 0.08g を滴下し、室温で 6 時間反応させた。反応後、適量のメチルイソブチルケトンを加え、イオン交換水で洗浄を繰返した。有機層を濃縮後、適量のアセトンで希釈し、水 100g、メタノール 150g の混合液中に滴下し、樹脂を析出させた。ろ過後、固体を真空乾燥して 2.15g の樹脂を得た。重量平均分子量は約 57000 であり、エトキシメチル化率は、核磁気共鳴 ( $^1\text{H-NMR}$ ) 分光計により、約 21% であった。

40

【0051】

樹脂合成例 9 : 樹脂 AX の合成例

(メタクリル酸 2-エチル-2-アデマンチル/メタクリル酸 3-ヒドロキシー-1-アデマンチル/ $\alpha$ -メタクリロイロキシー- $\gamma$ -ブチロラクトン共重合体 (樹脂 AX) の合成) メタクリル酸 2-エチル-2-アデマンチル、アクリル酸 3-ヒドロキシー-1-アデマンチル及び  $\alpha$ -メタクリロイロキシー- $\gamma$ -ブチロラクトンを 2 : 1 : 1 のモル比 (20.0g : 8.9g : 6.8g) で仕込み、全モノマーの 2 重量倍のメチルイソブチルケトン

50



加えて溶液とした。そこに、開始剤としてアソビスイソブチロニトリルを全モノマー量に対して2モル%添加し、85℃に昇温して約5時間した。反応マスを冷却した後、大量のヘキタンに注いで沈澱させる操作を3回行い精製した。その結果、重量平均分子量が約8000の共重合体を収率60%で得た。これを樹脂AXとする。

【0052】

実施例及び比較例

表1に示される種類の樹脂を10部と下表に示す光酸発生剤とクエンチャーの組み合わせで、フロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/γ-ブチロラクトン=95/5に溶解し、さらに孔径0.2μmのフッ素樹脂製フィルターで過して、レジスト液を調製した。

【0053】

光酸発生剤

- A    ポートリルジフェニルスルホニウム    パーフルオロオクタンスルホネート
  - B    ポートリルジフェニルスルホニウム    トリフルオロメタンスルホネート
  - C    トリ(ポートリル)スルホニウム    トリフルオロメタンスルホネート
  - D    (オキシジ-4,1-フェニレン)ビスジフェニルスルホニウム    ビス(パーフルオロオクタンスルホネート)
  - E    トリフェニルスルホニウム    (アダマント-1-イルメチル)オキシカルボニルジフルオロメタンスルホネート
- クエンチャー
- F    2,6-ジイソプロピルアニリン
  - G    テトラブチルアンモニウムハイドロオキサイド
- とする。

【0054】

【表1】

| 例番号   | 樹脂         | 光酸発生剤)    | クエンチャー |
|-------|------------|-----------|--------|
| (10部) | (部数は表中に記載) | (0.0075部) |        |
| 実施例1  | A1         | B(0.11部)  | F      |
| 実施例2  | A1         | B(0.11部)  | G      |
| 実施例3  | A2         | B(0.11部)  | F      |
| 実施例4  | A2         | B(0.11部)  | G      |
| 実施例5  | A2         | A(0.20部)  | F      |
| 実施例6  | A2         | A(0.20部)  | G      |
| 実施例7  | A3         | B(0.11部)  | F      |
| 実施例8  | A3         | B(0.11部)  | G      |
| 実施例9  | A4         | B(0.11部)  | G      |
| 実施例10 | A4         | C(0.13部)  | G      |
| 実施例11 | A5         | B(0.11部)  | G      |
| 実施例12 | A6         | B(0.11部)  | G      |
| 実施例13 | A7         | B(0.11部)  | G      |
| 実施例14 | A7         | C(0.13部)  | G      |
| 比較例1  | AX         | B(0.11部)  | F      |
| 比較例2  | AX         | A(0.20部)  | F      |

【0055】

感度・解像度の特性

Brewer社製の有機反射防止膜用組成物である「DUV-30J-14」を塗布して215℃、60秒の条件でバークすることによって厚さ1600Åの有機反射防止膜を形

10

20

30

40

50

(24)

JP 2004 4561 A 2004.1.8

成させたシリコンウェハーに、上で調製したレジスト液を乾燥後の膜厚が $0.19\mu\text{m}$ となるようにスピンコートした。レジスト液塗布後は、ダイレクトホットプレート上にて、実施例1～14は、 $110^\circ\text{C}$ 60秒の条件で、比較例1、2は、 $130^\circ\text{C}$ 60秒の条件で60秒間アリベークした。こうしてレジスト膜を形成したウェハーに、A/Fエキシマステッパー〔(株)ニコン製の「NSR A/F」、 $\text{NA}=0.55$ 、 $\sigma=0.6$ 〕を用い、露光量を段階的に変化させてラインアンドスペースパターンを露光した。露光後は、ホットプレート上にて実施例1～14は、 $110^\circ\text{C}$ 60秒の条件で、比較例1、2は、 $130^\circ\text{C}$ で60秒間ポストエクスポージャーベークを行い、さらに2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間のバドル現像を行った。有機反射防止膜基板上的のもので現像後のラインアンドスペースパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、以下の方法で実効感度、解像度を調べて、その結果を表2、4に示した。

【0056】

実効感度： $0.18\mu\text{m}$ のラインアンドスペースパターンが1:1となる露光量で表示した。

解像度：実効感度の露光量で分離するラインアンドスペースパターンの最小寸法で表示した。

フロファイル $T/B$ ： $0.18\mu\text{m}$ のライン断面の上辺の長さ( $T$ と示す)と底辺( $B$ と示す)の長さの比で表示した。1に近いほどフロファイルが良好であることを示す。

【0057】

一方、フッ化マグネシウムウェハーに、先に調製したレジスト液及び樹脂のみをフロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶媒に溶解した液を乾燥後の膜厚が $0.1\mu\text{m}$ となるよう塗布し、 $110^\circ\text{C}$ 、60秒の条件で、ダイレクトホットプレート上にてアリベークして、レジスト膜を形成させた。こうして形成されたレジスト膜の波長 $157\text{nm}$ における透過率を、真空紫外分光器(日本分光製 VUV-200)用いて測定し、表2、4に示す結果を得た。

【0058】

【表2】

10

20

(25)

JP 2004 4561 A 2004.1.8

| 例 No.   | 実効感度<br>(mJ/cm <sup>2</sup> ) | 解像度<br>(μm) | T/B  | 157nm透過率<br>(%) |
|---------|-------------------------------|-------------|------|-----------------|
| 実施例 1   | 1 8                           | 0.1 6       | 1.2  | 8 6             |
| 実施例 2   | 2 4                           | 0.1 7       | 1.4  | 8 7             |
| 実施例 3   | 1 6                           | 0.1 8       | 1.0  | 8 6             |
| 実施例 4   | 1 6                           | 0.1 8       | 1.2  | 8 8             |
| 実施例 5   | 膜抜けせず                         |             |      | 9 0             |
| 実施例 6   | 膜抜けせず                         |             |      | 9 0             |
| 実施例 7   | 1 6                           | 0.1 5       | 0.21 | 9 0             |
| 実施例 8   | 1 8                           | 0.1 5       | 0.92 | 8 9             |
| 実施例 9   | 2 4                           | 0.1 7       | 1.2  | 9 1             |
| 実施例 1 0 | 3 0                           | 0.1 8       | 1.3  | 9 0             |
| 実施例 1 1 | 4 0                           | 0.1 7       | 1.0  | 9 0             |
| 実施例 1 2 | 1 9                           | 0.1 8       | 1.1  | 9 0             |
| 実施例 1 3 | 4 0                           | 0.1 7       | 0.9  | 9 0             |
| 実施例 1 4 | 3 1                           | 0.1 6       | 1.1  | 9 0             |
| 比較例 1   | 1 8                           | 0.1 7       | 0.89 | 2 2             |
| 比較例 2   | 1 9                           | 0.1 5       | 0.93 | 2 1             |

10

20

30

【 0 0 5 9 】

【 表 3 】

| 例番号     | 樹脂         | 光酸発生剤)       | クエンチャー           |
|---------|------------|--------------|------------------|
| (10部)   | (部数は表中に記載) | (部数は表中に記載)   |                  |
| 実施例 1 5 | A 4        | B (0. 3 3 部) | G (0. 0 0 7 5 部) |
| 実施例 1 6 | A 4        | B (0. 5 5 部) | G (0. 0 0 7 5 部) |
| 実施例 1 7 | A 4        | B (0. 7 7 部) | G (0. 0 0 7 5 部) |
| 実施例 1 8 | A 4        | B (0. 9 9 部) | G (0. 0 0 7 5 部) |
| 実施例 1 9 | A 4        | A (1. 4 0 部) | G (0. 0 0 7 5 部) |
| 実施例 2 0 | A 4        | A (2. 0 0 部) | G (0. 0 0 7 5 部) |
| 実施例 2 1 | A 1        | D (0. 6 7 部) | G (0. 0 0 7 5 部) |
| 実施例 2 2 | A 1        | E (0. 5 1 部) | G (0. 0 0 7 5 部) |
| 比較例 3   | A 4        | B (0. 1 1 部) | G (0. 0 0 7 5 部) |
| 比較例 4   | A 4        | A (0. 2 0 部) | G (0. 0 0 7 5 部) |

40

【 0 0 6 0 】

50

(26)

JP 2004 4561 A 2004.1.8

F<sub>2</sub> 露光における感度特性

Brewer社製の有機反射防止膜用組成物である「DUV-30J-14」を塗布して215℃、60秒の条件でベークすることによって厚さ1600Åの有機反射防止膜を形成させたシリコンウェハーに、上で調製したレジスト液を乾燥後の膜厚が0.13μmとなるようにスピンコートした。レジスト液塗布後は、ダイレクトホットプレート上に、110℃60秒の条件でプリベークした。こうしてレジスト膜を形成したウェハーに、簡易型F<sub>2</sub> エキシマレーザー露光機〔リソテックジャパン(株)から入手した「VUVES-4500」〕を用い、露光量を段階的に変化させてオープンフレーム露光した。露光後は、ホットプレート上に110℃60秒間ポストエキスポジャーベークを行い、さらに2.88重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間のパドル現像を行った。

現像後の露光量に対する残膜厚をラムダエース膜厚測定計(大日本スクリーン製造(株)社製)にて測定し、レジストが膜抜けする(残膜厚が0となる)最少露光量(感度)を求め、表4の結果を得た。

【0061】

【表4】

| 例 No. | 実効感度<br>(mJ/cm <sup>2</sup> ) | 解像度<br>(μm) | F2露光感度<br>(mJ/cm <sup>2</sup> ) | 157nm透過率<br>(%) |
|-------|-------------------------------|-------------|---------------------------------|-----------------|
| 実施例15 | 8                             | 0.16        | 8.5                             | 88              |
| 実施例16 | 7                             | 0.15        | 6.0                             | 84              |
| 実施例17 | 4                             | 0.17        | 4.0                             | 79              |
| 実施例18 | 2                             | 0.17        | 3.0                             | 79              |
| 実施例19 | 7                             | 0.15        | 5.5                             | 75              |
| 実施例20 | 7                             | 0.14        | 4.5                             | 70              |
| 実施例21 | 21                            | 0.16        | 8                               | 82              |
| 実施例22 | 11                            | 0.17        | 5                               | 79              |
| 比較例3  | 24                            | 0.17        | >15                             | 91              |
| 比較例4  |                               | 膜抜けせず       |                                 | 90              |

【0062】

表2または4から明らかなように、実施例のレジストは、157nmの波長に高い透過率を示すとともに性能のバランスに優れる。また、表2から明らかなように、実施例のレジストは請求項13に示す式(VI)の構造を有する化合物をクエンチャーとして用いることで、さらに解像度、アロファイルが向上する。そして、表4に示すとおり、酸発生剤含量を増やすことで、F<sub>2</sub>露光において高感度化し得る。また、実施例21、22に示すような光酸発生剤を用いた場合においても157nmの波長に高い透過率を有しF<sub>2</sub>露光において高感度化し得る。

【0063】

【発明の効果】

(27)

JP 2004 4561 A 2004.1.8

本発明の化学増幅型ポジ型レジスト組成物は、157nmの波長に高い透過率を示すとともに性能のバランスに優れる。したがって、この組成物は、F<sub>2</sub>レーザー用レジストとして優れた性能を発揮することができる。

(28)

JP 2004 4561 A 2004.1.8

---

フロントページの続き

(72)発明者 橋本 和彦

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AB16 AC04 AC08 AD03 BE07 BE10 BG00 CB08

CB41 CB45 CC20 FA17

4J032 CA36 CB01 CB04 CF08

4J100 AR04R AR11P AR11Q BA03Q BA04P BA06P BA15P BB07P BB07Q BB07R

BB18P BB18Q CA01 CA04 CA05 JA38